UEBER

GLUCONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

FRANZ VOLPERT
AUS PADERBORN.

WÜRZBURG.
DRUCK DER STAHEL'SCHEN BUCHDRUCKEREI.
1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0152

SEINEM LIEBEN SCHWAGER

W. SEILER

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

REFERENT:
PROFESSOR DR. JACOBSEN.

Einleitung.

Seit Hlasiwetz [1]) im Jahre 1862 zuerst die Gluconsäure als das erste Oxydationsprodukt des Traubenzuckers beschrieb, ist diese Substanz, welche wegen ihrer nahen Beziehung zu der Zuckergruppe das besondere Interesse der Chemiker erregte, wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Auch die Isomeren dieser Säure, welche aus Dextrin, Maltose, Arabinose, Lactose, Glycogen und Mannit erhalten wurden, sind dargestellt und charakterisirt worden. Die aus Dextrin erhaltene Säure ebenso wie die aus Maltose gewonnene sind nach neueren Untersuchungen von Herzfeld[2]) identisch mit gewöhnlicher Gluconsäure. Auch die Glucogensäure stimmt nach Chittenden [3]) mit der Glyconsäure soweit in allen charakteristischen Eigenschaften überein, dass die Identität beider Verbindungen höchst wahrscheinlich ist.

1) Liebig's Analen 122 96.
2) Desgleichen 220. 342.
3) Ebendaselbst 182. 206.

Anders verhält es sich dagegen mit der Lactonsäure aus Lactose, der Arabonsäure aus Arabinose und der Mannitsäure aus Mannit. Dieselben besitzen zwar die gleiche empirische Zusammensetzung

$$C_6 H_{12} O_7,$$

zeigen jedoch nach den bisherigen Bearbeitungen von Barth und Hlasiwetz,[1]) Kiliani,[2]) R. Bauer[3]) und Gorup[4]) im Gegensatze zu den eingangs erwähnten Säuren so charakteristische Unterschiede, dass wir gezwungen sind, ihnen eine andere Konstitution zuzuschreiben.

Ausser den genannten Verbindungen ist noch eine Isomere der Gluconsäure beschrieben worden, die Paragluconsäure, welche von Hoenig[5]) durch Behandlung gewöhnlicher Gluconsäure mit Salpetersäure von der Dichte 1.3 erhalten worden ist. Dieselbe soll sich von Gluconsäure dadurch unterscheiden, dass sie krystallisirte Ammon- und Kalisalze bildet, während die Salze der alkalischen Erden gegenüber denen der Gluconsäure nur amorph erhalten wurden.

Infolge einer Anregung seitens des Herrn Dr. Al. Herzfeld habe ich es unternommen die Konstitution der Gluconsäure weiter zu verfolgen und insbesondere die Paragluconsäure näher zu untersuchen.

---

[1]) Liebigs Annalen 122, 96 und 158. 259.
[2]) Berichte d. D. Ch. G. 13. 2307 u. 18. 1552.
[3]) J. f. pr. Chemie. 30. 379.
[4]) Liebigs Annalen 118. 259.
[5]) Wiener Monatshefte für Chemie 1. 48.

Die Konstitution der Gluconsäure ist von Kiliani und Kleemann [1]) auf Grund der Jodwasserstoffreduktion als höchst wahrscheinlich dahin aufgeklärt worden, dass derselben die von Fittig [2]) aufgestellte Konstitutionsformel

COOH. CHOH. CHOH. CHOH. CHOH. CH_2OH

zukomme, es fehlte aber bis jetzt der direkte Beweis der Ersetzung der vorhandenen Hydroxylgruppen durch Acetyl.

Diesen Beweis habe ich im Folgenden beigebracht.

Bezüglich der Konstitution der Paragluconsäure war bis zur Zeit noch nichts bekannt, da auch die Reduktion mit Jodwasserstoff noch nicht vorgenommen war. Ich beabsichtigte diese Reduktion auszuführen, um die Konstitution und ihre Beziehung zur Gluconsäure aufzuklären.

Wie weiter unten auseinandergesetzt, ergaben sich jedoch im Laufe der Arbeit so unerwartete Resultate, dass von dem ursprünglichen Vorhaben abgestanden wurde.

---

[1]) Berliner Berichte 17. 1298.

[2]) Ueber d. Constit. d. sog. Kohlenhydrate. Tübingen. 1871.

I. Theil.

Normale Gluconsäure.

Darstellung der Gluconsäure.

Die umständlichen älteren Methoden zur Darstellung der Gluconsäure sind dem vorzüglichen Verfahren gewichen, welches von Kiliani und Kleemann [1]) angegeben worden ist.

Ein (1) Theil Glucose wird in fünf (5) Theilen Wasser kalt gelöst und der kalten klaren Lösung zwei (2) Theile Brom hinzugegeben. Die Flüssigkeit bleibt alsdann unter öfterem Umschütteln so lange stehen, bis alles flüssige Brom verschwunden ist.

Die Einwirkung geht nach der Gleichung

$C_6H_{12}O_6 + 2\ Br. + H_2O = C_6H_{12}O_7 + 2\ H\ Br.$

vor sich.

Bei Anwendung von je 100 Gramm Glucose haben Kiliani und Kleemann die Umsetzung, beziehungsweise die Lösung des Broms, in sechs und dreissig (36) Stunden als beendigt gefunden. Ich bemerke hierbei, dass ich bei Anwendung von 500 und 600 Gramm Glucose dieselbe, ohne dass ich ein Erwärmen der Flüssigkeit aufkommen liess, im Laufe eines Tages geschehen sah. Das freie Brom wurde

[1]) Berliner Berichte 17. 1298.

alsdann verjagt, der vorhandene Bromwasserstoff in dem wieder auf das ursprüngliche Volum aufgefüllten Säuregemisch bestimmt und mit der berechneten Menge von Bleicarbonat in der Kälte gefällt. Es wird alsdann eingedampft, um möglichst alles Bromblei abzuscheiden und dann die letzten Spuren Brom mittelst Silberoxyd entfernt. Nach geschehener Filtration beseitigt man die geringen gelösten Metallreste durch Schwefelwasserstoff. Ist dieser wiederum verjagt, wird mit gefälltem kohlensaurem Kalk in der Hitze abgesättigt und auf diese Weise, etwa mitentstandene Zuckersäure, von vornherein entfernt. Die erhaltene Lösung von gluconsaurem Kalk wird zur Krystallisation eingedampft. Dieselbe darf indes nicht zu weit gehen, da dann die zuerst von Kiliani gemachte Beobachtung eintritt, dass das sich ausscheidende Kalksalz schliesslich wie ein Schwamm die Mutterlauge aufsaugt und ein blumenkohlartiges Gebilde liefert. Es ist wichtig, wie von Kiliani und Kleemann hervorgehoben, die Fällung des Bromwasserstoffs mittelst Bleicarbonat in der Kälte vorzunehmen, da sonst zu leicht eine Einwirkung derselben auch auf die freie Gluconsäure eintritt. Andererseits sei das Gleiche vom Versetzen mit Silberoxyd bemerkt und besonders ein Ueberschuss davon vermieden, da durch Silberoxyd aus Gluconsäure schon bei 30^0 Glycolsäure entsteht.

Die Reinigung des rohen gluconsauren Kalkes aus verdünntem Alkohol, wobei immer die unreineren Produkte zuerst ausfallen und sich verhältnissmässig leicht entfernen lassen, wurde nach den Angaben von Herzfeld mit gutem Erfolge vorgenommen.

Dabei habe ich vortheilhaft gefunden, auch die Reinigung mit Knochenkohle, welche ja allerdings einen kleinen Verlust bedingt, aber schnell zum Ziele führt, nicht zu unterlassen.

Dieses aus verdünntem Alkohol erhaltene Kalksalz, welches bekanntlich in seinem Wassergehalte sehr beständig ist und denselben nur sehr schwer verliert, stimmte in dieser Beziehung mit den früheren Angaben von Herzfeld und Kiliani und Kleemann überein und entspricht der Formel

$$(C_6H_{11}O_7)_2\ Ca + 1\ H_2O.$$

I. 0,3257 gr. Substanz gaben 0,0405 CaO
II. 0,2865 gr. „ „ 0,0357 „
III. 0,2046 gr. „ „ 0,0254 „

Gefunden Ca			Berechnet CaO
I.	II.	III.	12,5 %.
12.43.	12.46.	12.41%	

Das Salz war acht Tage lang über Chlorcalcium getrocknet worden, wobei es sein Krystallwasser nicht verliert. Die Verbrennung mit Bleichromat und Kaliumdichromat ergab:

I. 0,2267 gr. Substanz gaben 0,2666 CO_2 und 0,1090 H_2O
II. 0,2482 gr. „ „ 0,2922 CO_2 „ 0,1260 H_2O
III. 0,3372 gr. „ „ 0,3970 CO_2 „ 0,1629 H_2O

Gefunden:	I.	II.	III.
C%	32,08	31,97	32,10
H%	5,29	5,21	5,45

Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2\ Ca + 1\ H_2O$

$C^0/_0$ 32,14
$H^0/_0$ 5,35.

Es war weder eine Einwirkung von Fehling'scher Lösung noch eine Fällung durch salpetersaures oder essigsaures Kupfer wahrzunehmen. Durch diese Thatsachen war es neben den Analysen hinreichend konstatirt, dass das Präparat sowohl frei von Zucker als auch frei von Zuckersäure und Glycolsäure war.

Die freie Gluconsäure lässt sich nach dem Vorgange von Kiliani und Kleemann am besten durch Fällung berechneter Mengen von gluconsaurem Kalk und Oxalsäure herstellen. Nimmt man die Fällung in heissen Lösungen vor, so setzt sich das Oxalat sehr schnell und kompakt zu Boden, so dass sich die überstehende Säurelösung rasch und gut filtriren lässt. Ich dampfte dann im Vakuum zur Syrupdicke ein und trocknete weiter über Schwefelsäure. Hierbei resultirt ein fast wasserhelles Präparat, in welchem ich auch die Krystalle beobachtet habe, von denen Habermann annahm, dass sie krystallisirte Gluconsäure seien. Kiliani [1]) kam hierauf zurück und sprach die auch experimentell begründete Ansicht aus, dass diese Krystalle wohl das Anhydrid der Gluconsäure

$$C_6H_{10}O_6$$

darstellten.

[1]) Berliner Berichte. 17. 1298.

Es ist mir leider nicht gelungen, die Krystalle so von der anhängenden Säure zu befreien, dass ich sie einer näheren Untersuchung hätte unterwerfen können.

Der Chlorcalcium-Aethylester der Gluconsäure und die Acetylirung desselben.

Der Ester ist von Hlasiwetz und Habermann[1]) nach dem Verfahren von Heintz dargestellt worden.

Es wird zu diesem Zwecke der getrocknete gluconsaure Kalk in absolutem Alkohol suspendirt, wobei man Sorge zu tragen hat, dass ein bedeutender Ueberschuss von Alkohol vermieden werde. In das Aufnahmegefäss, welches mit einem Bunsen'schen Ventil verschlossen wurde, wird trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Ich erhielt die Aufnahmeflüssigkeit so lange bei mittlerer Temperatur, bis alles Kalksalz gelöst war und habe dann erst abgekühlt. Wird dieses versäumt und früher abgekühlt, so tritt sehr leicht der Fall ein, dass der flockig und dicht ausfallende Chlorcalciumester unzersetztes Kalksalz einschliesst und mit sich zu Boden reisst. Dasselbe wäre aber der glatten Ausführung des Acetylirens hinderlich.

Ist die völlige Sättigung erfolgt und nimmt die Ausscheidung nicht mehr zu, so saugt man an der Pumpe rasch ab, ev. unter Anwendung von wasserfreiem Aether. Die Trocknung lässt sich am besten auf porösen Thonplatten über Schwefelsäure neben

[1]) Liebigs Ann. 155, 127.

Aetzkali oder Aetzkalk bewirken, sie wird bei Evakuirung vollständiger.

Die Wägung des Präparates ist der hyproskopischen Eigenschaften wegen eine schwierige, sie muss desshalb durch Auswägen eines aliquoten Theils im getrockneten, tarirten Wägerohr vorgenommen werden.

Das Präparat besitzt eine rein weisse Farbe, ist krystallinisch und geben ihm Hlasiwetz und Habermann die Formel

$$2\ C_6H_{11}O_7C_2H_5 + CaCl_2,$$

wofür eine der wenigen gut gelungenen Kalkbestimmungen spricht:

0,2464 gr. Substanz geben 0,0173 $CaSO_4$

Gefunden Berechnet

Ca 7,02 % Ca 7,15 %.

Die Bildung des Chlorialciumesters geht nach der Gleichung

$$2\ C_2H_5OH + Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2\ HCl = 2\ C_6H_{11}O_7 . C_2H_5 + CaCl_2 + 2\ H_2O$$

vor sich.

Es ist von denselben Autoren angegeben worden, dass der freie vom Chlorcalcium getrennte Gluconsäureaethylester

$$C_6H_{11}O_7 . C_2H_5$$

krystallisirt und wavellitartig gruppirte Nadeln bildet. Ich habe dieses wiederholt bestätigt gefunden. Ausser der von ihnen vorgeschriebenen Fällung des Chlorcalciums durch schwefelsaures Natrium habe ich dieselbe mit schwefelsaurem Silber ausgeführt, um un-

bedingt sicher zu sein, ein reines Präparat zu erhalten, indem ich aus diesem das Amid darzustellen versuchen wollte.

Die Acetylirung.

Die direkte Acetylirung der Gluconsäure war Herzfeld, welcher damals alle diesbezüglichen Acetylirungsverfahren anwendete, nicht gelungen. Die des Esters gab mir das von ersterem vergeblich angestrebte Resultat.

Ich verfuhr dabei in folgender Weise. Den auf porösen Thonplatten getrockneten Chlorcalciumester brachte ich möglichst schnell in einen Kolben, dessen langer Hals gleichzeitig das Durchgangsrohr des Rückflusskühlers bildet. Nach Zusatz der nöthigen Menge Acetylchlorid wurde die Flüssigkeit am Rückflusskühler fünf bis sechs Stunden in ruhigem Sieden erhalten. Hierbei scheidet sich das Chlorcalcium als ein gleichmässiger, weisser Niederschlag aus. Darauf wurde das überschüssige Acetylchlorid abdestillirt und der Rückstand mit warmem Wasser gewaschen, wobei unter Lösung des anhaftenden Chlorcalciums die Acetylverbindung als eine fettige, klebrige Masse zurückblieb.

Die Acetylverbindung, welche sowohl in Alcohol, als auch in Aether, Essigaether und Acetylchlorid löslich ist, lässt sich daraus nur sehr schwer krystallisiren.

Sie ist in kaltem Wasser nicht löslich, wird, jedoch von vielem heissen Wasser aufgenommen und krystallisirte sofort in strahligen Krystallbüscheln, als

ich in ein durch Eis gekühltes, cylindrisches Gefäss filtriren liess. Die erhaltenen Krystalle sind stark lichtbrechend.

Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, alsdann mehrmals mit kaltem Wasser ausgesüsst und über Schwefelsäure getrocknet.

Es stellt dann die Acetylverbindung ein rein weisses lockeres Pulver dar, von den oben erwähnten Löslichkeitserscheinungen und dem Schmelzpunkte 103.5^0 (unc).

Zusammensetzung der Acetylverbindung.

Um nunmehr die stattgefundene Substituirung der in der Gluconsäure, beziehungsweise dem Gluconsäureaethylester angenommenen fünf durch Acetyl vertretbaren Hydroxylwasserstoffe zu konstatiren, wonach sich der Ester

$$C_5H_6(OH)_5\ COO\ .\ C_2H_5$$

in den Pentaacetylester

$$C_5H_6(O\ .\ C_2H_3O)_5\ COO\ .\ C_2H_5$$

umgesetzt haben musste, schlug ich das Schützenberger'sche Verfahren der Zersetzung mit Schwefelsäure ein und arbeitete unter ähnlichen Verhältnissen, wie sie Herzfeld[1]) bei der Acetylmaltose näher angegeben.

Ich verwendete hierzu eine halbnormale Schwefelsäure mit 0,0245 gr. SO_4H_2 im Ccm., die ich auf eine halbnormale Kalilauge mit 0,028 gr. KOH im

---

[1]) Liebigs Ann. 219.

Ccm. genau einstellte. Als Indikator diente mir gleichfalls Rosolsäure.

Jeder Ccm. dieser halbnormalen Kalilauge entspricht 0,0215 grm. Acetyl, beziehungsweise 0,03 grm. Essigsäure, ferner 0,098 gr. Gluconsäure.

25 Ccm. der $^1/_2$ N. Schwefelsäure wurden mit einer abgewogenen Menge des Acetylesters im zugeschmolzenen Rohr, eine Stunde lang, bei 130—140° im Paraffinbade erhitzt. Die Zersetzung geht in dieser Weise glatt und sicher vor sich, indem Essigsäure, Gluconsäure und Alcohol entstehen. Auch eine weitere Verdünnung mit Wasser zu etwaigem Nachspülen macht sie nicht unvollständig.

Der Röhreninhalt muss absolut farblos sein und darf keinen Bodensatz zeigen.

Nach guter durch Eis bewirkter Abkühlung wurde die in ein Becherglas entleerte Flüssigkeit mit der $^1/_2$ N. Kalilauge in der Weise titrirt, dass die zur Neutralisation der gebrauchten 25 Ccm. $^1/_2$ N. Schwefelsäure nöthigen 25 Ccm. $^1/_2$ N. Kalilauge, vorweg ausser Berechnung gestellt wurden.

Die Analyse ergab, dass in der That der Pentaacetylgluconsäureaethylester vorlag und sich nach folgender Gleichung zersetzt hatte:

$$C_5H_6(O \cdot C_2H_3O)_5\ COO \cdot C_2H_5 + 6\ H_2O = 5\ CH_3\ COOH + C_5H_6(OH)_5\ COOH + C_2H_5OH.$$

I. 0,2657 gr. Substanz verbrauchten
7,35 Ccm. 7,35 $^1/_2$ N. Kalilauge = 0,2058 KOH,
II. 0,3138 gr. Substanz verbrauchten
8,7 Ccm. $^1/_2$ N. Kali = 0,2436 KOH,

III. 0,2342 gr. Substanz verbrauchten
6,5 Ccm. $^1/_2$ N. Kali = 0,1820 KOH,

IV. 0,2865 gr. Substanz verbrauchten
7,9 Ccm. $^1/_2$ N. Kali = 0,2212 KOH.

Es berechnen sich für die Formel

$C_5H_6(O \cdot C_2H_3O)_5\ COO \cdot C_2H_5$

Acetyl 49,539 %

entsprechend Essigsäure 69,124,

ferner Gluconsäure 45,161.

Diesen beiden letzteren Zahlen, mit welchen wir zu rechnen haben, kommen zusammen

77 . 418 KOH

zu. Es wurden aber auf 100 Theile der Acetylverbindung zur Neutralisation verbraucht

I.	II.	III.	IV.
77,45	77,62	77,71	77,41

Kaliumhydroxyd.

Die nachfolgenden Analysen sind im Sauerstoffstrom vorgenommen worden, wobei ich der unvermeidlich schnellen Entwicklung der Verbrennungsgase halber, dieses schon bei 103,5° schmelzenden Esters, zwei Liebig'sche Kaliapparate vorlegte:

I. 0,2645 gr. Substanz gaben 0,4807 CO_2 und 0,1458 H_2O

II. 0,2416 gr. „ „ 0,4385 CO_2 und 0,1341 H_2O

III. 0,2325 gr. „ „ 0,4228 CO_2 und 0,1269 H_2O

Gefunden:	I.	II.	III.
C%	49,58	49,51	49,62
H%	6,12	6,17	6,05

Berechnet für $C_5H_6(O \cdot C_2H_3O)_5\ COO \cdot C_2H_5$

C%	49,76
H%	5,99.

Es ist somit gelungen, die Acetylirung, welche nach der Gleichung:

$$C_5H_6(OH)_5\ COO \cdot C_2H_5 + 5\ C_2H_3OCl = C_5H_6(O \cdot C_2H_3O)_5\ COO \cdot C_2H_5 + 5\ HCl$$

verlaufen ist, in der gewünschten und vorausgesetzten Weise durchzuführen. Damit ist es zweifellos erwiesen, dass die Gluconsäure in der That fünf alkoholische Hydroxylgruppen enthält und ihr die Formel

$$CH_2OH.\ CHOH.\ CHOH.\ CHOH.\ CHOH.\ COOH$$

zukommt.

Die Ueberführung des Gluconsäureaethylesters in das Gluconsäureamid.

Es ist bei diesen gesättigten Säuren der Zuckergruppe nicht möglich, die Ueberführung in ein Amid in derselben Weise vorzunehmen, wie es sonst leicht z. B. durch die trockne Destillation der Ammonsalze gelingt.

Ich bin desshalb von demselben Gesichtspunkte ausgegangen, welchem früher bei der Zuckersäure gefolgt worden ist und habe den freien Aethylester

$$C_5H_6(OH)_5\ COO \cdot C_2H_5$$

benutzt. Denselben stellte ich mir in der Weise her, dass der in möglichst wenig Wasser gelöste Chlorcalciumester mit der berechneten Menge Silbersulfat

versetzt wurde. Die Zersetzung des Chlorcalciums und des hinzugegebenen Silbersulfats geht in einigen Tagen vollständig von statten und kann man alsdann im Vakuum zunächst verdunsten lassen oder direkt unter Zusatz von Alkohol abfiltriren, um dann erst die Verdunstung vorzunehmen. Dieselbe braucht nicht bis zur immerhin schwierigen Krystallisation des Esters abgewartet werden. Wird dieser freie Ester nunmehr mit absolutem Alcohol aufgenommen und Ammoniakgas eingeleitet, welches durch Aetzkalk getrocknet worden ist, so scheidet sich bei der Sättigung schon in der Kälte das Amid flockig, pulverig aus. Die Reaktion verläuft dabei nach der Gleichung:

$$C_5H_6(OH)_5\ COO\ .\ C_2H_5\ +\ NH_3\ =$$
$$C_5H_6(OH)_5\ CONH_2\ +\ C_2H_5OH.$$

Der Körper ist in heissem Alkohol etwas löslich, nimmt man daher die Operation in der Wärme am Rückflusskühler vor, so scheidet sich zunächst nur wenig aus, wohingegen beim Abnehmen der Temperatur reichliche Abscheidung eintritt.

Das Amid löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus, im Vakuum über Chlorcalcium oder Schwefelsäure verdunstet, in langen Krystallen, die in kaltem Alcohol und Aether unlöslich sind und in dieser Form analysirt wurden.

I. 0,2724 gr. ergaben 0,3673 CO_2 und
0.1610 H_2O

II. 0,2008 gr. „ 0,2710 CO_2 „
0,1180 H_2O

III. 0,2943 gr. ergaben 15,2 Ccm. N. bei 19° und 756 Mm.

Gefunden	I.	II.	III.
C%	36,78	36,81	—
H%	6,57	6,53	—
N%	—	—	7.4.

Berechnet für $C_5H_6(OH)_5CONH_2$

C%	36,96
H%	6,66
N%	7,17.

Die krystallisirbaren Alkali- und Ammonsalze der Gluconsäure.

Trotzdem bis jetzt die Versuche krystallisirbare Alkalisalze der Gluconsäure darzustellen, welche unter Anderen von Hlasiwetz und Herzfeld angestellt worden sind, mit negativem Resultat verlaufen waren, habe ich mich nicht abschrecken lassen, nochmals zu versuchen, solche zu gewinnen und sind meine Bemühungen von besserem Erfolge als diejenigen meiner Vorgänger begleitet gewesen.

Das Kaliumsalz.

$C_5H_6(OH)_5COOK.$

Reine Gluconsäure lässt sich durch Absättigung mit Kalihydrat oder Karbonat in das krystallisirbare Kaliumsalz überführen, welchem die obige Formel zukommt.

Ich löste zu diesem Zwecke Gluconsäure und sättigte in der Wärme mit Kalihydrat, um die Umsetzung des oben erwähnten Lactons sicher zu be-

wirken. Die erhaltene neutrale Lösung lässt sich zu einer Krystallmasse eindampfen, die sich in Wasser leicht lässt und daraus am besten durch Zusatz von Alkohol abgeschieden wird.

Das erhaltene Salz bildet weisse seidenglänzende Nadeln, krystallisirt frei von Krystallwasser und verliert deshalb weder bei 110^0 noch auch über Schwefelsäure, an Gewicht. Die weitere Bestätigung ergaben mir die Analysen.

I. 0,3054 gr. Substanz ergaben 0,1132 K_2SO_4
II. 0,3324 gr. „ „ 0,1231 K_2SO_4

Gefunden	I.	II.
K%	16,61	16,60

Berechnet für $C_5H_6(OH)_5COOK$

K% 16,66

Die Verbrennung mit Bleichromat und Kaliumdichromat ergab:

I. 0.2518 gr. Substanz gaben 0,2822 CO_2 und 0,1089 H_2O
II. 0,2877 gr. „ „ 0,3231 CO_2 „ 0,1237 H_2O

Gefunden	I.	II.
C%	30,57	30,63
H%	4,80	4,77

Berechnet für $C_6H_{11}O_7K$

C%	30,76
H%	4,70

Die Lösung des Salzes, welches nebenbei bemerkt an der Luft nicht zerfliesslich ist, zeigt durch Erdal-

kalihydrate und Schwermetalle keine Fällung. Gegen Fehling'sche Lösung reagirt es gleichfalls nicht.

Das Natriumsalz.

Dasselbe in gleicher Weise aus Gluconsäure und Aetznatron hergestellt wie das Kaliumsalz krystallisirt ungleich schwieriger als dieses.

Anfangs hatte ich dieses Salz leider übergangen, jedoch nachträglich dessen Krystallisation konstatirt und gefunden, dass dieselbe am leichtesten erzielt wird, wenn die eingeengte Salzlösung, mit absolutem Alcohol überschichtet, der Ruhe überlassen wird.

Analysen des Natriumsalzes sind bis jetzt von mir nicht vorgenommen worden.

Das Ammoniumsalz

$C_5H_6\ (OH)_5\ COO\ (NH_4)$.

Auch dieses Salz lässt sich aus einer reinen Säure dadurch herstellen, dass eine wässrige Lösung der Gluconsäure mit Ammoniak oder Ammoncarbonat abgesättigt wird.

Das Salz krystallisirt beim Eindampfen heraus, ich stellte es indess immer in der Weise her, dass ich die Lösung mit Alkohol versetzte, wobei sich der Boden und die Wände des Gefässes mit Krystallgruppen bedecken, die aus Blättchen bestehen.

Das Ammonsalz krystallisirt wasserfrei und zersetzt sich bei 100 und 110^0 nicht. Gleichwie die Alkalisalze gibt es mit Schwermetallen und Erdalkalihydraten keine Fällung und reagirt auf Fehling'sche Lösung nicht.

Durch Erhitzen mit Aetzalkalien oder Erdalkalien lassen sich, unter Verflüchtigung von Ammoniak, aus ihm die entsprechenden Salze leicht herstellen.

I. 0,3143 gr. ergaben 0,3879 CO_2 und 0,1960 H_2O

II. 0,2841 gr. „ 0,3514 CO_2 „ 0,1780 H_2O

III. 0,3241 gr. „ 19,2 C. C N. bei 17° und 750 Mm.

Gefunden	I.	II.	III.
C%	33,66	33,73	—
H%	6,92	6,96	—
N%	—	—	6,78

Berechnet für $C_5H_6(OH)_5COO.(NH_4)$

C%	33,80
H%	7,04
N%	6,57

Da ich die Darstellung des gluconsauren Kalkes und die der Gluconsäure zu verschiedenen Malen vorgenommen habe und aus dem jeweilig erhaltenen Produkte speziell das Kali- und Ammonsalz jedesmal herstellte, so ist diese Krystallisationsfähigkeit nicht etwa auf eine Modifikation zurückzuführen. Eine solche liesse sich in keiner Weise erklären.

Auch die von Hoenig [1]) mittelst kalter Salpetersäure vom spezif. Gewicht 1,3 erhaltene Modifikation erregte nunmehr bei mir berechtigtes Misstrauen, so dass ich mich entschloss, die beabsichtigte Reduktion der

[1]) Wiener Monatshefte 1. 48.

Paragluconsäure einstweilen aufzugeben und zunächst einen Vergleich der Salze anzustellen.

Zu diesen gehört auch das Barytsalz und obschon über die Eigenschaften des gluconsauren Salzes kein Zweifel mehr herrscht, stellte ich es mir für meine Zwecke von neuem her durch Sättigung reiner Gluconsäure mittelst kohlensauren Baryts in der Hitze.

Das Salz erwies sich der bekannten Zusammensetzung gemäss als

$$(C_6H_{11}O_7)_2\ Ba + 3\ H_2O$$

sowohl aus wässriger, wie auch aus der Lösung von verdünntem Alkohol krystallisirt.

Ein grosser Theil des Wassergehaltes geht über Schwefelsäure binnen kurzer Zeit verloren, nach fünf Tagen 8,7 % der berechneten 9,29, der Rest augenscheinlich ganz, wenn man die Trocknung entsprechend ausdehnt.

Bei 120° habe ich die Wasserbestimmung bis auf 9,24 % genau bekommen.

I. 0,4823 gr. ergaben 0,0446 H_2O und 0,1930 $BaSO_4$

II. 0,3942 gr. „ 0,0362 H_2O und 0,1575 $BaSO_4$

Gefunden	I.	II.
Ba %	23,52	23,49
H_2O %	9,24	9,18

Berechnet

Ba %	23,58
H_2O %	9,29

Ich kann, bevor ich zum zweiten Theil meiner Arbeit übergehe, nicht unerwähnt lassen, dass bereits ein Autor angegeben hat krystallisirte Alcalisalze der Gluconsäure erhalten zu haben, Griesshammer [1]), welcher Gluconsäure aus den Einwirkungsprodukten von Brom auf Zucker mittelst des auf Alcohol gefällten Zinksalzes darstellte und letzteres mit kohlensaurem Kali und Ammon in die entsprechenden Salze überführte. Herzfeld [2]) erhielt, nach Griesshammer arbeitend, stets zuckersaures Ammon, nie gluconsaures, welches in der That aus so unreinen Lösungen, wie sie nach Griesshammer's Verfahren resultirten, wohl reichlich krystallisiren konnte. Im übrigen stimmt auch der von ihm für das Kali- und Ammonsalz der Gluconsäure angegebene Krystallwassergehalt nicht mit den von mir gefundenen Werthen, so dass diese Angaben von mir beanstandet werden müssen.

---

1) J. 1879.
2) A. 220.

II. Theil.

Die sog. Paragluconsäure.

Hoenig[1]) schreibt in seiner Abhandlung wörtlich:

„Gelegentlich meiner Untersuchung über die Einwirkung von Salpetersäure auf Gluconsäure konnte ich die Beobachtung machen, dass Salpetersäure von etwas geringerer Concentration als der Dichte 1,4 entspricht, bei gewöhnlicher Temperatur nicht ganz ohne Einwirkung auf freie Gluconsäure bleibt, indem es mir nachher beim Abstumpfen mit kohlensauren Alkalien gelang, zum Unterschied von den drei oben genannten Säuren (Mannitsäure, Gluconsäure und Dextronsäure) gut krystallisirende Salze der Alkalien zu erhalten. Da mir jedoch bei Anstellung des ersten Versuchs die Concentration der angewendeten Salpetersäure nicht genau bekannt war, wollte es mir ein zweites und drittes Mal bei beliebig gewählter Concentration der Salpetersäure nicht gelingen, den Versuch mit dem gleichen Erfolge durchzuführen und es bedurfte erst einer Reihe von systematisch angestellten Experimenten von verschiedenen Concentrations-

[1]) Wiener Monatshefte I. 48.

graden, um wieder zu dem früher erwähnten Resultate gelangen zu können.

Eine Einwirkung auf die Gluconsäure in der angedeuteten Richtung erfolgt nämlich nur bei Anwendung einer Salpetersäure von der Dichte = 1,3." —

Mit dieser Salpetersäure soll möglichst trockne Gluconsäure so lange behandelt werden, bis die Gluconsäure sich gelöst hat und zwar wird für einen Theil Gluconsäure die zwei- bis dreifache Menge Salpetersäure genommen. Alsdann wird mit wässriger Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammonium abgesättigt und behufs Krystallisation eingedampft. Aus der Lösung scheiden sich zuerst monokline Tafeln aus, welche Hoenig als paragluconsaures Ammonium bezeichnet hat.

Es gelingt in der That leicht auf diese Weise ein Ammonsalz von den angegebenen äusseren Eigenschaften zu erhalten, indess erhielt ich anscheinend dasselbe Salz direkt aus gewöhnlicher Gluconsäure und dann kam es nach meinen Versuchen auf die Concentration der Salpetersäure, die sich in diesem Falle in geringen Schwankungen befinden kann, nicht an. Ich habe schwächere und auch wenig stärkere Säure, ausser der von Hoenig angegebenen, benutzt, erzielte aber stets dasselbe Resultat.

Und ganz besonders, als es mir schien, dass das erhaltene Salz grössere Krystalle bilde, als das von mir erhaltene gluconsaure Ammonium und auch speziell eine mehr glänzende Oberfläche zeigte, welche besonders beim Zusammendrücken zu einer glatten

Fläche hervortritt, liess ich gewöhnliches gluconsaures Ammonium aus einer wässrigen Lösung von Ammoniumnitrat unter Zusatz von Alcohol krystallisiren.

Die erhaltenen Krystalle erreichten nun einen Durchmesser bis zu einem Centimeter, hatten denselben äusseren Glanz und waren durch kein Merkmal von dem nach Hoenig's Verfahren erhaltenen Salze zu unterscheiden.

Ich verarbeitete nach der Vorschrift Hoenig's eine grössere Quantität reiner Gluconsäure zum Ammonsalz, um es später zur Darstellung der Kali-, Kalk- und Barytsalze, neben der von Hoenig angegebenen Darstellungsmethode, zu verwenden.

Lässt man die Salpetersäure in dem angegebenen Verhältniss längere oder kürzere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur auf Gluconsäure einwirken, bewirkt so deren Lösung und sättigt mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammon ab, so krystallisirt das sog. paragluconsaure Ammonium sowohl beim Eindampfen aus der wässrigen Lösung allein, als auch wird es aus derselben durch verhältnissmässig viel Alcohol abgeschieden.

In allen Fällen resultirt dasselbe Salz von der Zusammensetzung

$$C_6H_{11}(NH_4)O_7.$$

Dasselbe verliert weder über Schwefelsäure noch bei 100^0 und darüber an Gewicht.

I. 0,3417 gr. ergaben 0,4221 CO_2 und
0,2132 H_2O

II. 0,2964 gr. ergaben 0,3669 CO_2 und 0,1862 H_2O

III. 0,3122 gr. „ bei 17° und 754 mm. 18,5 Ccm. N.

Gefunden	I.	II.	III.
C%	33,69	33,75	—
H%	6,93	6,97	—
N%	—	—	6,82

Berechnet für $C_6H_{11}(NH_4)O_7$

C%	33,80
H%	7,04
N%	6,57

Wird das Ammonsalz mittelst Bleioxyd zerlegt und dieses Salz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so lässt sich aus dieser freigemachten Säure ein Ammonsalz von derselben Zusammensetzung und der Löslichkeit im Wasser herstellen.

Hoenig wirft auch hier die Frage auf, ob hier wiederum eine andere Isomere vorliege. Ich bin nun der Ansicht, dass dieses Salz genau dasselbe ist, wie das von Hoenig zunächst erhaltene und ausserdem auch, infolge der bisherigen und späteren Beweise, mit dem Ammonsalz der gewöhnlichen Gluconsäure übereinstimmt. Von den Reaktionen gilt dasselbe, was ich früher bei dem ersten Ammonsalz angegeben habe.

Die freie Paragluconsäure.

Dieselbe hat Hoenig aus dem basischen Bleisalz

$Pb_2(C_6H_8O_7)_2$

durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff erhalten und sie als einen in starkem Alcohol unlöslichen Syrup beschrieben. Diese Angabe sowie auch ihre sonstigen Eigenschaften lassen im Vergleich zur Gluconsäure einen Unterschied nicht erkennen.

Das paragluconsaure Kalium.

Das gluconsaure Kalium beziehungsweise paragluconsaure Kalium wird nach Hoenig in der Weise hergestellt, dass man Gluconsäure wie oben angegeben mit Salpetersäure vom spf. G. 1,3 behandelt und die erhaltene Lösung mit kohlensaurem Kalium bis zur Neutralisation sättigt. Durch fraktionirtes Krystallisirenlassen, bei welchem zunächst der Salpeter herauskommt, wird aus der stets wieder abgesogenen Mutterlauge zuletzt das gewünschte Kaliumsalz erhalten.

Es sind Nadeln, die dem Salze ganz gleichen, welches direkt aus Gluconsäure oder aus dem Ammonsalz der Gluconsäure oder dem von Hoenig dargestellten Ammonsalz mittelst Aetzkali resultirt.

Das Salz schliesst sich in allen Eigenschaften dem gluconsauren Kalium an, enthält kein Krystallwasser und verliert demgemäss weder bei 100—120°, noch über Schwefelsäure an Gewicht und besitzt die Zusammensetzung

$C_6H_{11}O_7K$.

I. 0,3576 gr. ergaben 0,1327 gr. K_2SO_4
II. 0,2879 gr. „ 0,1065 gr. K_2SO_4

Gefunden	I.	II.
K%	16,60	16,59

Berechnet für $C_6H_{11}O_7K$

$K^0/_0$ 16,66.

Ein Natriumsalz hat Hoenig nicht dargestellt.

Die Salze der alkalischen Erden nach Hoenig.

Hoenig gibt an, dass die Salze der alkalischen Erden zur Unterscheidung von denen der Gluconsäure nicht krystallisationsfähig seien.

Die Gluconsäure wird in gleicher Weise mit der zwei- bis dreifachen Menge der Salpetersäure vom spf. G. 1,3 behandelt und alsdann mit den Erdalkalicarbonaten abgesättigt.

Das Calciumsalz.

Hoenig hat die Lösung von Calciumnitrat und gluconsaurem Calcium, beziehungsweise paragluconsaurem Calcium zur Fällung des letzteren mit Alcohol versetzt und dasselbe als einen weissen Niederschlag beschrieben, der nach dem Trocknen zerrieben, ein weisses, amorphes Pulver bilde.

Ich habe diesen Niederschlag, der demjenigen ganz ähnlich sieht, welchen man durch Alcohol in den Lösungen von gewöhnlichem gluconsaurem Kalk erzeugen kann, unter dem Mikroskop aus kleinen feinen Nadeln bestehend gefunden, die ebenso, wie das direkt aus Gluconsäure dargestellte Kalksalz, die Eigenschaft besitzen, die Nadeln zu rundlichen Wärzchen zu vereinen, welche unter dem Mikroskop betrachtet, die Nadeln von einem dunklen Mittelpunkte aus nach allen Seiten hin hervortretend erkennen lassen.

Das Salz wurde aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt und erhielt ich dieselbe Verbindung, welche oben als

$$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 1\ H_2O$$

beschrieben worden ist.

Auch diese Substanz gibt nur schwierig beim Trocknen das Krystallwasser ab.

I. 0,3212 gr. ergaben 0,0400 CaO
II. 0,2582 gr. „ „ 0,0321 CaO

Gefunden	I.	II.
CaO %	12,42	12,43

Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2\ Ca + 1\ H_2O$
12,5 %.

Das Baryumsalz.

Hoenig gibt an, dass das Baryumsalz ähnlich wie die beschriebenen Verbindungen dargestellt und durch fraktionirte Krystallisation vom salpetersauren Baryum getrennt, eine gelblich gefärbte, glasartige, spröde, amorphe Masse sei, die sich leicht in Wasser löse und aus dieser Lösung durch Alcohol in Form von weissen Flocken ausfalle.

Auch hier kann ich die Angaben von Hoenig nicht bestätigen. Lässt man die Flüssigkeit nach dem Ausfällen des Salzes längere Zeit stehen oder krystallisirt man es noch einmal um, so erhält man stets einen Körper, welcher auch nicht im geringsten, weder in seinem äusseren Habitus, noch im Wassergehalte, von dem Barytsalze zu unterscheiden ist, welches man direkt aus Gluconsäure und Baryumcarbonat erhält.

Dasselbe entspricht der Formel

$$(C_6H_{11}O_7)_2\ Ba + 3\ H_2O$$

und krystallisirt in dieser Zusammensetzung sowohl aus Wasser wie auch aus verdünntem Alcohol in rhomboidalen Blättchen.

Dasselbe Salz wird auch erhalten durch Zersetzen des beschriebenen Ammonsalzes mittelst Aetzbaryt. Immer besitzen die erhaltenen Produkte dieselbe Form und dieselbe Zusammensetzung.

I. 0,2326 gr. ergaben 0,0213 H_2O und
0,0929 $BaSO_4$
II. 0,3728 gr. „ 0,0340 H_2O und
0,1492 $BaSO_4$.

Gefunden	I.	II.
Ba %	23,48	23,55
H_2O %	9,15	9,12

Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2\ Ba + 3H_2O$

Ba %	23,58
H_2O %	9,29.

Das Verhalten aller dieser Salze, welche von Hoenig dargestellt worden sind, gegen basisch essigsaures Bleioxyd schliesst sich dem bekannten Verhalten ganz an, welches von den gewöhnlichen gluconsauren Salzen gilt und bietet kein Unterscheidungsmoment.

Durch die bisher gemachten Erfahrungen halte ich mich zu der Schlussfolgerung berechtigt, dass die Annahme Hoenig's bezüglich der Einwirkung einer Salpetersäure vom spf. G. 1,3 auf gewöhnliche Gluconsäure eine irrige ist.

Wenn es nun früher nicht gelungen ist, ein krystallisirbares Kali- und Ammonsalz von der Gluconsäure zu erhalten, so neige ich mich sehr der Ansicht hin, dass die Salpetersäure auf die Gluconsäure eine reinigende Wirkung ausgeübt habe oder vielmehr das entstehende Nitrat speziell für das Ammonsalz die Krystallisation begünstigte, was ich durch den oben angeführten Versuch gluconsaures Ammonium aus einer Lösung von Ammoniumnitrat krystallisiren zu lassen, bewies.

Wenn es früher nicht gelang, direkt das Kalium- und Ammoniumsalz herzustellen, so vermag ich den Grund nur in mangelhafter Reinheit der Gluconsäure, bezw. deren Salzlösungen, zu finden.

Aber auch eine solche Säure lässt sich unter der Anwendung von Alcohol verwerthen. Fügt man den Salzlösungen Alcohol hinzu, so setzen sich die gelblich gefärbten unreinen Parthien ganz am Boden des Gefässes ab und lassen sich leicht von den darüber befindlichen ungefärbten und reinen Krystallen trennen.

Diese ähnliche Verhältnisse haben wir bei der Darstellung des als Ausgangsmaterial benutzten Kalksalzes kennen gelernt, wesshalb dasselbe leichter unter Zuhülfenahme von Alcohol rein zu erhalten ist, als aus rein wässriger Lösung.

Wie schon eingangs erwähnt, hatte ich anfangs vor, die Paragluconsäure in derselben Weise mittelst conc. Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu reduciren,

wie es von Kiliani und Kleemann [1]) mit der Gluconsäure geschehen. Dieselben hatten dabei das Anhydrid der normalen Capronsäure das Caprolacton

$$C_6H_{12}O_2$$

erhalten. Da jedoch die Identität der Paragluconsäure mit der Gluconsäure höchst wahrscheinlich geworden war, so erschien die Vornahme dieser Operation zwecklos, dagegen hielt ich es für angebracht noch die Acetylirung der Verbindung durchzuführen. War doch die Identität der Hönig'schen Säure mit gewöhnlicher Gluconsäure ganz zweifellos, wenn die Acetylester bezüglich Schmelzpunkt und der übrigen Eigenschaften übereinstimmten.

Pentaacetylester der Paragluconsäure.

Zunächst wurde in derselben Weise, wie ich es bei dem Kalksalz der Gluconsäure angegeben, der Chlorcalicumester dargestellt. Auf porösen Thonplatten getrocknet, überliess ich denselben der Einwirkung von Acetylchlorid, indem ich sechs Stunden lang damit am Rückflusskühler kochte. Nach der entsprechenden weiteren Behandlung erzielte ich dieselben Krystalle, welche ich unter den früher beim Pentaacetylgluconsäureaethylester näher angegebenen Bedingungen erhielt.

Auch nach dem Trocknen über Schwefelsäure konnte ich die erhaltene Verbindung von der früher bearbeiteten in nichts unterscheiden. Sie ist ebenfalls ein weisses, lockeres Pulver, löst sich in Alcohol,

[1]) Berliner Berichte 17. 1298.

Aether und Essigaether, löst sich nicht in kaltem Wasser, dagegen in viel heissem.

Der Schmelzpunkt stimmt mit der früher angegebenen Zahl 103.5^0 (unc) überein.

Zur Analysirung arbeitete ich wiederum mit halbnormaler Schwefelsäure und halbnormaler Kalilauge.

I. 0,2212 gr. Substanz verbrauchten
zur Neutralisation
6,15 Ccm. $^1/_2$ N. Kalilauge
= 0,1722 gr. KOH.

II. 0,2417 gr. Substanz verbrauchten
6,7 Ccm. $^1/_2$ N. Kalilauge
= 0,1876 gr. KOH.

III. 0,2127 gr. Substanz verbrauchten
5,9 Ccm. $^1/_2$ N. Kalilauge
= 0,1652 gr. KOH.

Gefunden KOH.

I.	II.	III.
77,84	77,61	77,66.

Berechnet für 100 Theile

$C_5H_6(O.C_2H_3O)_5\,COO.C_2H_5$.

KOH
77,418

Der erhaltene Pentaacetylester stimmt also mit dem Produkt der ersten Acetylirung vollkommen überein und ist somit die Paragluconsäure identisch mit Gluconsäure.

Hauptresultate der Arbeit.

1. Die Gluconsäure gibt entgegen den Angaben früherer Autoren gut krystallisirte Alkali- und Ammonsalze.

2. Gluconsäursaethylester gibt mit Acetylchlorid einen Pentaacetylester. Die Gluconsäure enthält also zweifellos fünf Hydroxylgruppen, deren Existenz zwar schon früher wahrscheinlich gemacht, nicht aber direkt nachgewiesen war.

3. Die Paragluconsäure von Hoenig ist völlig identisch mit gewöhnlicher Gluconsäure.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reichs zu Berlin.